

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. September 2001 (20.09.2001)

PCT

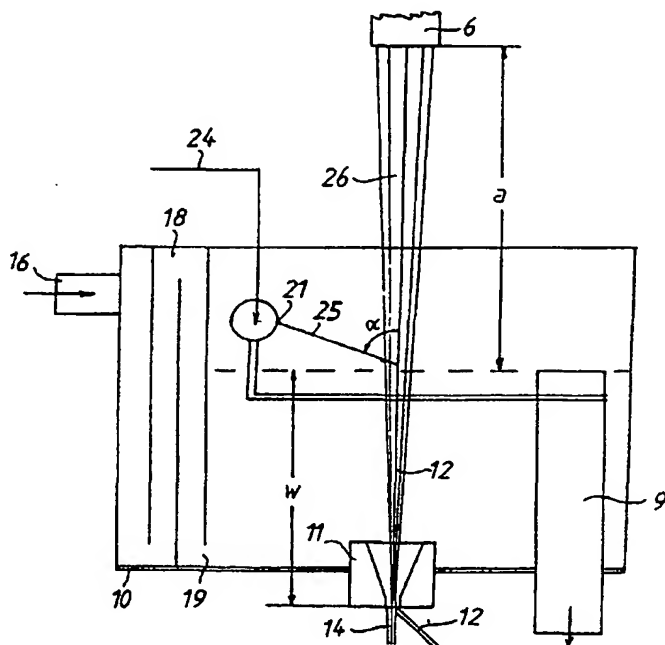
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/68958 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: D01F 2/00, (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von D01D 5/06 US): THÜRINGISCHES INSTITUT FÜR TEXTIL- UND KUNSTSTOFF-FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Breitscheidstrasse 97, 07407 Rudolstadt (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/00901
- (22) Internationales Anmeldedatum: 6. März 2001 (06.03.2001) (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MICHELS, Christoph [DE/DE]; Gabelsbergerstrasse 7, 07407 Rudolstadt (DE). KOSAN, Birgit [DE/DE]; Gustav Lilienthalstrasse 9, 07407 Rudolstadt (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 11 948.4 11. März 2000 (11.03.2000) DE (74) Anwalt: BRANDENBURG, Thomas; Frankfurter Strasse 68, 53773 Hennef (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR THE PRODUCTION OF CELLULOSE FIBRES AND CELLULOSE FILAMENT YARNS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG VON CELLULOSEFASERN UND CELLULOSEFILAMENTGARNEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of cellulose fibres or filaments from cell material, by the dry-wet extrusion method with aqueous amine oxides, in particular, N-methylmorpholine-N-oxide as solvent, comprising the following steps: a) dispersion of a cell material, or a cell material mixture with a cuoxam DP of from 250 to 3000, in aqueous amine oxide, b) transformation of the obtained dispersion, by water evaporation with shear, at elevated temperature, into a homogeneous solution with a zero shear viscosity of 600 to 6000 Pa·s and a relaxation time of 0.3 to 50 secs all at 85 °C, c) feeding the solution to a spinning jet, previous to which it is passed through a flow chamber prior to the jet(s), in which the retention time is at least equal to the relaxation time at the spinning temperature, d) forming the solution into at least one capillary in each spinning jet, drawing the capillary(ies) from each jet through a non-precipitating medium and then precipitating the cellulose fibres on drawing through a precipitating bath and e) at the end of the precipitating bath section drawing off the fibres by deflecting the precipitation flow. The invention is

characterised in that in stage d) the capillary bundle(s) are treated with a gas flow, just before the entry thereof into the precipitating bath, at an angle α to the capillary flow, where $45^\circ < \alpha < 90^\circ$.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/68958 A1



(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),

OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Herstellung von Cellulosefasern oder -filamenten aus Zellstoff nach dem Trocken-Naßextrusionsverfahren mit wässrigen Aminoxiden, insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid als Lösungsmittel, bei dem man a) Zellstoff oder eine Zellstoffmischung mit einem Cuoxam-DP in dem Bereich von 250 bis 3000 in wässrigem Aminoxid dispergiert, b) die erhaltene Dispersion bei erhöhter Temperatur unter Wasserentzug und Scherung in eine homogene Lösung mit einer Nullscherviskosität in dem Bereich von 600 bis 6000 Pa·s und mit einer Relaxationszeit in dem Bereich von 0,3 bis 50 s, jeweils bei 85 °C, überführt, c) die Lösung wenigstens einer Spinndüse zuführt und zuvor durch eine der bzw. den Düse(n) gemeinsame Anströmkammer leitet, in der ihre Verweilzeit wenigstens gleich ihrer Relaxationszeit bei der Spinn temperatur ist, d) die Lösung in jeder Spinndüse zu wenigstens einer Kapillaren verformt und die Kapillare(n) einer jeden Düse unter Verzug durch ein nicht ausfällendes Medium und anschließend unter Ausfällen der Cellulosefäden durch ein Fällbad führt, und e) die Cellulosefäden an dem Ende der Fällbadstrecke durch Ablenkung von den Fällströmen trennt und die Fäden abzieht, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Stufe d) die Kapillarenschar(en) kurz vor ihrem Eintritt in das Fällbad mit einem Gas unter einem Winkel α zur Kapillarenaufrichtung in dem Bereich $45^\circ < \alpha < 90^\circ$ anströmt.

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von
Cellulosefasern und Cellulosefilamentgarnen

Die Hauptanmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cellulosefasern oder -filamenten aus Zellstoff nach dem Trocken-Naß-extrusionsverfahren mit wässrigen Aminoxiden, insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid als Lösungsmittel, bei dem man a) Zellstoff oder eine Zellstoffmischung mit einem Cuoxam-DP in dem Bereich von 250 bis 3000 in wässrigem Aminoxid dispergiert, b) die erhaltene Dispersion bei erhöhter Temperatur unter Wasserentzug und Scherung in eine homogene Lösung mit einer Nullscherviskosität in dem Bereich von 600 bis 6000 Pa·s und einer Relaxationszeit in dem Bereich von 0,3 bis 50 s bei jeweils 85°C überführt, c) die Lösung wenigstens einer Spinndüse zuführt und zuvor durch eine der bzw. den Düse(n) gemeinsame Anströmkammer leitet, in der ihre Verweilzeit wenigstens gleich ihrer Relaxationszeit bei der Spinn temperatur ist, d) die Lösung in jeder Spinndüse zu wenigstens einer Kapillaren verformt und die Kapillare(n) einer jeden Düse unter Verzug durch ein nicht ausfällendes Medium und anschließend unter Ausfällen der Cellulosefäden durch ein Fällbad führt, und e) die Cellulosefäden an dem Ende der Fällbadstrecke durch Ablenkung von den Fällbadströmen trennt und die Fäden abzieht. Ferner betrifft die Hauptanmeldung eine Vorrichtung zur Herstellung von Cellulosefasern oder -filamenten aus Zellstoff nach dem Trocken-Naß-extrusionsverfahren mit wässrigen Aminoxiden als Lösungsmittel mit einem Spinnpaket mit einer Spinndüsenplatte, Spinndüsen und einer oberhalb der Spinndüsenplatte und der in einer Reihe angeordneten Spinndüsen angeordneten, gemeinsamen Anströmkammer, deren Volumen der Beziehung $V \geq \dot{V}_L \cdot \lambda_m$ genügt, worin V das Volumen der Anströmkammer in cm^3 , \dot{V}_L den Volumenstrom der Celluloselösung in cm^3/s und λ_m die Relaxationszeit am Häufigkeitsmaximum des Relaxationsspektrums der Spinnlösung bedeuten, ferner mit einem Fällbad in zwei durch eine

- 2 -

Fällbadpumpe verbundenen Behältern, einem Spalt zwischen den Spinn-
düsen und der Fällbadoberfläche in dem oberen der beiden Behälter,
und einer Abzugsgalette.

Der Hauptanmeldung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und
eine Vorrichtung zu schaffen, durch die bei hoher Kapillardichte,
Spinnsicherheit und Abzugsgeschwindigkeit das Erspinnen von Fasern
und das Mehrfachspinnen von Filamentgarnen mit guten mechanischen
Fasereigenschaften möglich ist. Insbesondere sollte die Gleichmäßigkeit
und Gleichheit der Volumenströme durch jede Düse gegenüber den bekann-
ten Verfahren gesteigert werden.

In der Hauptanmeldung ist angegeben, daß die Spaltbreite a einer-
seits mit der Relaxationszeit λ_m der Spinnlösung am Häufigkeitsmaximum
des Relaxationszeitspektrums bei der Spinn temperatur und der Abzugs-
geschwindigkeit v_a (Gleichung II) und andererseits mit dem Abstand x
zwischen zwei benachbarten Düsenlöchern, der Länge der Fällbadstrecke w
und dem Düsenlochdurchmesser D (Gleichung III) korreliert. Da sich
die Relaxationszeit im Sekunden- und die Verweilzeit der verformten
Lösung im Spalt a im Millisekundenbereich bewegen, sollten im prakti-
schen Betrieb wesentlich größere Spaltbreiten als bisher erreichbar
sein. Für das Erspinnen von Fasern und Filamenten ist der maximal
einstellbare Spalt, d.h. die Strecke, auf der man den "Lösungsfaden"
entsprechend dem Verzugsverhältnis mehr oder minder stark orientiert,
von besonderer Bedeutung. Mit steigender Spaltbreite nimmt die Dehn-
geschwindigkeit und damit die Fadenspannung ab. Das wirkt sich positiv
auf die mechanischen Faserparameter, insbesondere die Reißdehnung und
Schlingenreißkraft aus. Andererseits nimmt die Spinnsicherheit mit zu-
nehmender Spaltbreite ab, da die Gefahr der Berührung der Kapillaren
zunimmt. Das gilt insbesondere beim Spinnen von Fasern, bei dem man
ohne hin mit möglichst großer Kapillardichte arbeitet. Es ist also wesent-
lich, einen maximalen Spalt einzustellen, der der Spinnsicherheit ge-
recht wird, aber auch optimale mechanische Faserparameter ergibt. Die

- 3 -

Abnahme der Fadenspannung ist darüber hinaus eine Voraussetzung für eine Erhöhung der Abzugsgeschwindigkeit, insbesondere beim Spinnen von Filamentgarnen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher im Sinne der Hauptanmeldung die Schaffung eines Verfahrens und einer Vorrichtung, durch die bei hoher Kapillardichte, Spinnsicherheit und Abzugsgeschwindigkeit das Erspinnen von Fasern und das Mehrfachspinnen von Filamentgarnen mit guten mechanischen Fasereigenschaften möglich ist. Insbesondere sollen bei Einhaltung der Spinnsicherheit die mechanischen Fasereigenschaften, nämlich die Reißdehnung und die Schlingenreißkraft verbessert werden. Darüber hinaus soll auch eine Erhöhung der Abzugsgeschwindigkeit, insbesondere beim Spinnen von Filamentgarnen ermöglicht werden.

Diese Aufgabe wird bei dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man in der Stufe d) die Kapillarenschar(en) kurz vor ihrem Eintritt in das Fällbad mit einem Gas unter einem Winkel α zur Kapillarenlaufrichtung in dem Bereich $45^\circ < \alpha < 90^\circ$ anströmt. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß hierdurch die Spaltbreite erheblich, nämlich um 50 bis 100 % oder mehr, vergrößert werden kann, ohne daß die Spinnsicherheit hierdurch beeinträchtigt wird. Die durch die größere Spaltbreite verminderte Dehngeschwindigkeit und Fadenspannung im Spalt führt zu der gewünschten Verbesserung der genannten mechanischen Faserparameter und der Möglichkeit, die Abzugsgeschwindigkeit zu steigern.

Insbesondere wird die Erfindungsaufgabe auch dadurch gelöst, daß man in der Stufe d) die Kapillarenschar unmittelbar vor ihrem Eintritt in das Fällbad mit einem Gas anströmt, wobei das Fällbad an der Grenzfläche zum Luftspalt und der Gasstrom gleichgerichtete Strömungskomponenten aufweisen. Der Effekt der Vergrößerung der maximalen Spaltbreite wird somit auch erreicht, wenn die Gasströmung und die Fällbadströmung gleichgerichtete horizontale Strömungskomponenten haben.

- 4 -

Zweckmäßigerweise strömt man die Kapillarenscharen mit einem flachen, ebenen, über die gesamte Breite der Reihe der Kapillarenscharen reichenden Gasstrom an. Dabei ist es wichtig, daß der Gasstrom an den Eintauchstellen der Kapillarenscharen in das Fällbad wirksam wird. Die die Spinnsicherheit beeinträchtigenden Spinnstörungen, die nahezu ausschließlich durch eine Berührung der Kapillaren beim Eintritt in das Spinnbad verursacht werden, werden wesentlich verringert. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß trotz der Anströmung der Kapillarenscharen mit dem Gasstrom die Bewegung der Spinnbadoberfläche beim Eintauchen der Kapillarenscharen beruhigt wird. Generell läßt sich sagen, daß die Anströmung der Kapillarenscharen einen mechanischen Effekt an der Eintauchstelle verursacht; insbesondere spielt die Kühlung der Kapillarenscharen keine Rolle.

Die Aufgabe wird ferner bei der eingangs genannten Vorrichtung erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in dem Spalt a wenigstens eine Breitschlitzdüse mit einem unter einem Winkel α zur Kapillarenlaufrichtung in dem Bereich $45^\circ < \alpha < 90^\circ$ gerichteten Düsenschlitz zur Anströmung der Kapillaren vor ihrem Eintritt in das Fällbad angeordnet ist. Die Schlitzbreite kann beispielsweise 0,05 bis 5 mm, z.B. 1 mm betragen. Die Schlitzlänge entspricht mindestens der Länge der Reihe der anzuströmenden Kapillarenscharen. Diese sind vorzugsweise in einer Reihe (nicht in mehreren hintereinander gestaffelten Reihen) angeordnet, so daß alle Scharen in gleicher Weise durch den Gasstrom angeströmt werden.

Vorzugsweise ist die eingangs genannte Vorrichtung erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß der obere Badbehälter einerseits der Kapillarenscharen wenigstens eine Zulauföffnung für Fällbadflüssigkeit und andererseits der Kapillarenscharen wenigstens einen Überlauf aufweist und die Breitschlitzdüse in bezug auf die Reihe der Kapillarenscharen auf der gleichen Seite wie die Zulauföffnung(en) angeordnet ist. Dadurch haben die Fällbadflüssigkeit und der Gasstrom im Spalt gleichgerichtete horizontale Strömungskomponenten, was für die Vergrößerung der maximalen

- 5 -

Spaltbreite förderlich ist.

Vorzugsweise ist die Breitschlitzdüse mit dem wenigstens einen Überlauf mechanisch verbunden. Die Breitschlitzgasdüse hat daher unabhängig von der vertikalen Einstellung des Überlaufs und damit der Größe der Spaltbreite immer den gleichen (geringen) Abstand von der Fällbadoberfläche.

Die eingangs genannte Vorrichtung zur Herstellung von Cellulosefasern oder -filamenten ist erfindungsgemäß ferner dadurch gekennzeichnet, daß die Breite des Spaltes a und die Relaxationszeit der Spinnlösung die folgende Beziehung erfüllen

$$a \leq \left[5 + 16 \lambda_m^{0,6} \right] \cdot e^{0,002 v_a + \frac{1}{\sqrt{N \cdot D}}} \quad (\text{IIa})$$

in der a die Spaltbreite in mm, λ_m die Relaxationszeit am Häufigkeitsmaximum des Relaxationsspektrums der Spinnlösung, v_a die Abzugsgeschwindigkeit in m/min, N die Kapillardichte in cm^{-2} und D den Düsenlochdurchmesser in mm bedeuten. Der gegenüber der Gleichung II der Hauptanmeldung addierte Term $1/\sqrt{N \cdot D}$ berücksichtigt die erfindungsgemäß erreichte Vergrößerung der Spaltbreite durch die Anströmung der Kapillarscharen kurz vor ihrem Kontakt mit dem Fällbad. Es ist ersichtlich, daß diese Spaltverbreiterung mit zunehmender Kapillardichte geringer wird.

Vorzugsweise genügen die Dimensionierungen der Spinndüsen, der Spaltbreite a und der Fällbadstrecke w der Beziehung

$$x \geq \frac{a+w}{w} \cdot 3,5D \quad (\text{IIIa})$$

in der x den Abstand zwischen zwei benachbarten Düsenlöchern, a die Spaltbreite, w die Länge der Fällbadstrecke und D den Düsendurchmesser bedeuten. Aus dem Vergleich mit Beziehung III der Hauptanmeldung ergibt sich, daß durch die Anströmung der Kapillarschar(en) der Abstand zwischen zwei benachbarten Düsenlöchern der Düse um $1/8$ verringert werden kann, ohne daß die Ziele der Erfindung, nämlich Beibehaltung der Spinnbarkeit bei Verbesserung mechanischer Fasereigenschaften beeinträchtigt werden.

- 6 -

Die Erfindung wird an Hand der Zeichnung und des Beispiels näher erläutert. Es zeigen

Figur 1 das Relaxationszeitspektrum einer Spinnlösung mit 12 Masse-% Cellulose (Cuoxam-DP 480) bei der Spinn temperatur von 85°C;

Figur 2 die schematische Darstellung einer Vorrichtung zur Herstellung von Cellulosefasern und -filamenten; und

Figur 3 die schematische Aufsicht der in Figur 2 gezeigten Vorrichtung.

Die Figuren 2 und 3 zeigen den oberen Fällbadbehälter 1 einer erfindungsgemäßen Spinnvorrichtung. Die Spinndüsen 6, von denen in Figur 2 nur eine sichtbar ist, sind mit Anströmkammern versehen, wie dies in der Hauptanmeldung näher beschrieben und dargestellt ist. Die Austrittsseiten der Spinndüsen 6 haben von der Fällbadoberfläche 7 einen den Luftspalt a bildenden Abstand. Der Boden 10 des Fällbadbehälters 1 ist entsprechend der Anordnung der Düsen 6 mit mehreren Fadenleitelementen 11 bestückt, durch die die Fadenbündel 12 zusammen mit Fällbadflüssigkeitsströmen 14 aus dem Behälter 1 austreten. Die Fadenbündel 12 aller Fadenleitelemente 11 werden von den Fällbadströmen 14 unter einem Winkel abgelenkt und unter geeigneter Zugspannung aufgewickelt. Die Fällbadströme 14 gelangen in den unteren Fällbadbehälter (nicht dargestellt) und werden mittels einer Pumpe (nicht dargestellt) über die Leitung 16 in den oberen Fällbadbehälter 1 zurückgepumpt. Die von den Fadenbündeln 12 passierte Fällbadstrecke w reicht von der Badoberfläche bis an die Stelle unter den Fadenleitelementen 11, wo sich die Fadenbündel 12 von den Fällbadflüssigkeitströmen 14 trennen. Die Leitung 16 mündet in eine teilweise mit Füllkörpern gefüllte (nicht dargestellt) Beruhigungskammer 18, aus der die Fällbadflüssigkeit durch die Öffnungen 19 in den eigentlichen Behälter 1 einströmt. Aus Figur 3 ist ersichtlich, daß die Fadenleitelemente 11 in dem Boden 10 in einer Reihe angeordnet sind und die Fadenbündel 12 parallel nebeneinander zur Abzugsgalette (nicht dargestellt) laufen.

- 7 -

Der Fällbadbehälter 1 hat zwei Überläufe 9, die vertikal verstellbar sind und damit das Fällbadniveau und die Breite des Spaltes a bestimmen. An den Überläufen 9 ist mittels der Halter 23 ein Düsenrohr 20 mit einem über die Reihe der Düsen 6 bzw. der Reihe der Kapillarenscharen 26 reichenden Schlitz 21 angebracht. Das Düsenrohr 20 wird über die Leitung 24 beidseitig mit einem schwachen Luftstrom beaufschlagt, der über ein Nadelventil (nicht dargestellt) eingestellt werden kann. Der Luftstrom 25 verläßt den Schlitz 21 (Auslaßöffnung 150 mm x 1 mm) linienförmig über die gesamte Breite und geneigt zur Badoberfläche 7, so daß die Kapillarenscharen unmittelbar vor ihrem Eintritt in das Fällbad mit dem Luftstrom in Berührung kommen. Die Schlitzdüse befindet sich etwa 10 mm oberhalb der Fällbadoberfläche.

Es wurde festgestellt, daß unter Benutzung der Vorrichtung nach den Figuren 2 und 3, jedoch zunächst ohne Luftanblasung der Kapillarenscharen mittels Einrichtung 20,21 in Richtung der Eintauchstelle der Kapillaren in das Spinnbad, und unter Verwendung von vier Monofildüsen, d.h. vier Hütchendüsen ($\emptyset = 12,5$ mm) mit jeweils nur einer Bohrung von 200 μ m Durchmesser die Breite des Spaltes a beim Spinnen zwischen 10 und 300 mm kontinuierlich verändert werden kann, ohne daß irgendwelche Spinnstörungen zu beobachten sind. Eine Spaltbreite $a > 300$ mm ließ die Spinnapparatur nicht zu. Die Versuche wurden mit einer 12 Masse-%igen Celluloselösung in wässrigem N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) durchgeführt, deren Relaxationszeitspektrum in Figur 1 dargestellt ist und deren λ_m bei 3,0 s lag. Zur Bestimmung der Relaxationszeit aus den rheologischen Daten der Celluloselösung wird auf Ch. Michels, Das Papier, (1998)1, S. 3-8, verwiesen. Die Abzugsgeschwindigkeit betrug 100 m/min. Eine Erhöhung der Abzugsgeschwindigkeit auf 300 m/min führte zum gleichen Ergebnis. Ersetzt man die Hütchendüsen durch solche mit jeweils 30 Bohrungen von 140 μ m Durchmesser, so geht der maximale störungsfreie Spalt a auf ca. 40 bzw. 60 μ m zurück.

Bei gleicher Anordnung, aber mit linearem, flächenförmigem Anblasen der Kapillarenscharen kurz vor dem Eintritt in das Fällbad ist eine deut-

liche Zunahme der maximal möglichen Spaltbreite a von ca. 40 auf 65 mm bzw. von ca. 60 auf 100 mm feststellbar. Neben der Zunahme des maximal möglichen Luftspaltes ist eine signifikante Beruhigung des Kapillarlaufes beim Eintritt in das Fällbad zu beobachten. Die Häufigkeit der Kapillarberührung wird deutlich geringer und damit auch die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Spinnstörungen.

Bei Einsatz von Düsen mit einem Düsenlochdurchmesser von 90 μm nimmt die maximal betriebssicher einstellbare Spaltbreite a zu, und bei Einsatz von Düsen mit einem Durchmesser von 200 μm nimmt diese Spaltbreite ab. Beim Übergang zu Hütchendüsen ($\varnothing = 20 \text{ mm}$) mit gleicher Bohrungszahl, d.h. abnehmender Kapillardichte, ist eine Zunahme des maximal einstellbaren Spaltes zu beobachten. Bei 30 Bohrungen pro Düse beträgt die Kapillardichte der kleinen Hütchendüse $N = 47 \text{ cm}^{-2}$ und die der großen Hütchendüse 15 cm^{-2} . Mit der Kapillardichte von 15 cm^{-2} , aber sonst gleichen Bedingungen, erhöht sich die maximal mögliche Spaltbreite nochmals von ca. 65 auf 90 mm bzw. von 95 auf 130 mm. Diese Veränderungen können durch die oben genannte veränderte Gleichung IIa hinreichend beschrieben werden. Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens und der Spinnvorrichtung läßt sich daher die Kapillardichte steigern, ohne daß das Risiko des Auftretens von Spinnstörungen zunimmt. Für den Abstand zwischen zwei benachbarten Düsenlöchern gilt dann die empirische Beziehung IIIa.

Nähere Untersuchungen des linearen flächenförmigen Anblasens kurz vor Eintritt der Kapillarenscharen in das Fällbad machen deutlich, daß die weitgehend laminare Strömung der Luft in Richtung des Kapillarenlaufes eine deutliche Störung erfährt. Der Übergang an den Phasengrenzflächen Kapillar/Gas bzw. Luft und Kapillar/Fällbad ändert sich. Die Bewegung der Spinnbadoberfläche beim Eintauchen der Kapillaren erscheint ruhiger. Die Spinnstörungen, die ihren Anfang nahezu ausschließlich in der gegenseitigen Berührung der Kapillaren beim Eintritt in das Spinnbad nehmen, sind dadurch wesentlich unwahrscheinlicher.

Die Erfindung wird durch das folgende Beispiel näher erläutert.

Beispiel

Eine pressfeuchte Mischung (Trockengehalt 50,2%), bestehend aus 188 g Fichtensulfit-Zellstoff (Cuoxam-DP 480), 10 g Baumwoll-Linters-Zellstoff (Cuoxam-DP 1907) und 0,4 g Stabilisator wird in 1850 g NMMO (Trockengehalt 75%) dispergiert, in einen Knetter mit vertikaler Kneterschnecke eingetragen, unter Vakuum und Scherung bei einer Temperatur von 90°C 1255 g Wasser abdestilliert und durch weiteres "Scherrühren" in eine mikroskopisch homogene Celluloselösung der Zusammensetzung 11,0 % Cellulose, 77,1 % NMMO und 11,9 % Wasser überführt. Die Relaxationszeit bei einer Spinn temperatur von 85°C betrug 3,0 s, die Nullscherviskosität 3450 Pa.s. Das Verformen der Lösung zu Fäden erfolgt in einer Kolbenspinnapparatur, deren warmwasserbeheizte Spinn düsenaufnahme entweder vier Spinnhütchen mit 12,5 mm (30 mm Teilung Düsenmitte zu Düsenmitte) bzw. 3 Spinnhütchen mit 20,0 mm Durchmesser (40 mm Teilung) aufnehmen kann. Unterhalb des Spinn teils befindet sich der Spinnkasten gemäß den Figuren 2 und 3.

Für jeden Versuch wurde die maximale Spaltbreite a_{\max} ohne und erfindungsgemäß mit Luftanströmung festgestellt. Nach dem Spinnen wurden die Filamente aufgespult, gewaschen, zu Stapeln von 50 mm geschnitten, avi- viert und getrocknet. Sie wurden dann der textilen Prüfung unterworfen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 angegeben. Die Beaufschlagung mit Luft erfolgte in der oben an Hand der Figuren 2 und 3 beschriebenen Arbeitsweise. Die Düsenauslaßöffnung betrug 150 mm x 1 mm. Die Kapillaren wurden unmittelbar vor Eintritt in das Fällbad mit dem Luftstrom kontaktiert. Die Luftdüse war mit dem Schlitz schräg nach unten gerichtet. Die Schlitzdüse befand sich ca. 10 mm oberhalb der Fällbadoberfläche.

Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß durch die Anblasung eine erhebliche Verbreiterung des Luftspalts a , nämlich um mindestens 50 % bis maximal 200 % möglich ist, ohne daß Störungen beim Spinnbetrieb auftreten. Damit geht eine erhebliche Verbesserung der Reißdehnung, trocken, und der

Schlingenreißkraft einher.

Tabelle 1

Nummer	Ø Hütchen [mm]	Ø Bohrung [mm]	Kapillardichte cm ⁻²	Abzugsgesch. m/min	a _{max.} [mm]	
					ohne	mit
1	12	0,200	----	100 / 300	> 300	> 300
2	12	0,140	47	100	40	60
3	12	0,140	47	300	60	90
4	20	0,140	15	100	40	80
5	20	0,140	15	300	60	130
6	20	0,140	15	500	80	180
7	12	0,090	47	100	40	70
8	12	0,090	47	300	60	105
9	20	0,090	350	100	10	30

Tabelle 2

Nummer	Feinheit [dtex]	Reißfestigkeit tr. [cN/tex]		Reißdehnung tr. [%]		Schlingenreißkraft [cN/tex]	
		ohne	mit	ohne	mit	ohne	mit
1. ¹⁾	1,63	41,2		17,8		19,7	
2	1,62	42,5	41,5	13,3	16,9	13,9	15,9
3	1,68	44,1	42,7	11,9	15,4	11,7	14,7
4	1,67	41,6	40,6	14,5	17,4	14,3	16,5
5	1,61	43,2	42,4	12,7	15,9	11,9	15,1
6	1,63	44,8	43,9	10,2	14,7	9,7	14,3
7	1,65	42,8	42,1	13,1	17,0	13,8	14,9
8	1,64	44,9	43,1	11,3	15,1	11,8	13,9
9	1,40	43,9	43,1	12,8	16,1	14,1	15,9

¹⁾ Nur 100 m/min Abzugsgeschwindigkeit

- 11 -

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Cellulosefasern oder -filamenten aus Zellstoff nach dem Trocken-Naßextrusionsverfahren mit wässrigen Aminoxiden, insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid als Lösungsmittel, bei dem man

- a) Zellstoff oder eine Zellstoffmischung mit einem Cuoxam-DP in dem Bereich von 250 bis 3000 in wässrigem Aminoxid dispergiert,
 - b) die erhaltene Dispersion bei erhöhter Temperatur unter Wasserentzug und Scherung in eine homogene Lösung mit einer Nullscherviskosität in dem Bereich von 600 bis 6000 Pa·s und mit einer Relaxationszeit in dem Bereich von 0,3 bis 50 s, jeweils bei 85°C, überführt,
 - c) die Lösung wenigstens einer Spinndüse zuführt und zuvor durch eine der bzw. den Düse(n) gemeinsame Anströmkammer leitet, in der ihre Verweilzeit wenigstens gleich ihrer Relaxationszeit bei der Spinntemperatur ist,
 - d) die Lösung in jeder Spinndüse zu wenigstens einer Kapillaren verformt und die Kapillare(n) einer jeden Düse unter Verzug durch ein nicht ausfällendes Medium und anschließend unter Ausfällen der Cellulosefäden durch ein Fällbad führt, und
 - e) die Cellulosefäden an dem Ende der Fällbadstrecke durch Ablenkung von den Fällströmen trennt und die Fäden abzieht,
- dadurch gekennzeichnet, daß man in der Stufe d) die Kapillarenschar(en) kurz vor ihrem Eintritt in das Fällbad mit einem Gas unter einem Winkel α zur Kapillarenlaufrichtung in dem Bereich $45^\circ < \alpha < 90^\circ$ anströmt.

2. Verfahren zur Herstellung von Cellulosefasern oder -filamenten aus Zellstoff nach dem Trocken-Naßextrusionsverfahren mit wässrigen Aminoxiden, insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid als Lösungsmittel, bei dem man

- 12 -

- a) Zellstoff oder eine Zellstoffmischung mit einem Cuoxam-DP in dem Bereich von 250 bis 3000 in wässrigem Aminoxid dispergiert,
 - b) die erhaltene Dispersion bei erhöhter Temperatur unter Wasserentzug und Scherung in eine homogene Lösung mit einer Nullscherviskosität in dem Bereich von 600 bis 6000 Pa·s und mit einer Relaxationszeit in dem Bereich von 0,3 bis 50 s, jeweils bei 85°C, überführt,
 - c) die Lösung wenigstens einer Spinndüse zuführt und zuvor durch eine der bzw. den Düse(n) gemeinsame Anströmkammer leitet, in der ihre Verweilzeit wenigstens gleich ihrer Relaxationszeit bei der Spinntemperatur ist,
 - d) die Lösung in jeder Spinndüse zu wenigstens einer Kapillaren verformt und die Kapillare(n) einer jeden Düse unter Verzug durch ein nicht ausfällendes Medium und anschließend unter Ausfällen der Cellulosefäden durch ein Fällbad führt, und
 - e) die Cellulosefäden an dem Ende der Fällbadstrecke durch Ablenkung von den Fällströmen trennt und die Fäden abzieht,
- dadurch gekennzeichnet, daß man in der Stufe d) die Kapillarenscharen unmittelbar vor ihrem Eintritt in das Fällbad mit einem Gas anströmt, wobei der Gasstrom und das Fällbad an der Grenzfläche zum Gasspalt gleichgerichtete Strömungskomponenten aufweisen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kapillarenscharen mit einem flachen, ebenen, über die gesamte Breite der Kapillarenscharen reichenden Gasstrom anströmt.

4. Vorrichtung zur Herstellung von Cellulosefasern oder -filamenten aus Zellstoff nach dem Trocken-Naßextrusionsverfahren mit wässrigen Aminoxiden als Lösungsmittel, mit

einem Spinnpaket mit einer Spinndüsenplatte, Spinndüsen und einer oberhalb der Spinndüsenplatte und der Spinndüsen angeordneten, gemeinsamen Anströmkammer, deren Volumen der Beziehung

$$V \geq \dot{v}_L \cdot \lambda_m$$

- 13 -

genügt, worin V das Volumen der Anströmkammer in cm^3 , \dot{v}_L den Volumenstrom der Celluloselösung in cm^3/s und λ_m die Relaxationszeit am Häufigkeitsmaximum des Relaxationsspektrums der Spinnlösung bedeuten,

einem Fällbad in zwei durch eine Fällbadpumpe verbundenen Behältern,

einem Spalt a zwischen den Spindüsen (6) und der Fällbadoberfläche (7) in dem oberen der beiden Behälter, und

einer Abzugsgalette,

dadurch gekennzeichnet, daß in dem Spalt a wenigstens eine Breitschlitzdüse mit einem unter einem Winkel α zur Kapillarenlaufrichtung in dem Bereich $45^\circ < \alpha < 90^\circ$ gerichteten Düsenschlitz (21) zur Anströmung der Kapillaren (26) vor ihrem Eintritt in das Fällbad angeordnet ist.

5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der obere Badbehälter (1) einerseits der Kapillarenscharen (26) wenigstens eine Zulauföffnung (19) und andererseits der Kapillarenscharen wenigstens einen Überlauf (9) aufweist und die Breitschlitzdüse in Bezug auf die Reihe der Kapillarenscharen (26) auf der gleichen Seite wie die Zulauföffnung(en) (19) angeordnet ist.

6. Vorrichtung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Breitschlitzdüse mit wenigstens einem Überlauf (9) mechanisch verbunden ist.

7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Breite des Spalts a und die Relaxationszeit der Spinnlösung die Beziehung

$$a \leq [5 + 16\lambda_m^{0,6}] \cdot e^{0,002v_a + \frac{1}{\sqrt{N \cdot D}}} \quad (\text{IIa})$$

erfüllen, in der a die Spaltbreite in mm, λ_m die Relaxationszeit am Häufigkeitsmaximum des Relaxationsspektrums der Spinnlösung, v_a die Abzugsgeschwindigkeit in m/min, N die Kapillardichte in cm^{-2} und D den Düsenlochdurchmesser in mm bedeuten.

- 14 -

8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Dimensionierungen der Spinddüsen (6), der Spaltbreite a und der Fällbadstrecke w der Beziehung

$$x \geq \frac{a+w}{w} \cdot 3,5 \cdot D \quad (\text{IIIa})$$

genügen, in der x den Abstand zwischen zwei benachbarten Düsenlöchern, a die Luftspaltbreite, w die Länge der Fällbadstrecke und D den Düsenlochdurchmesser bedeuten.

112

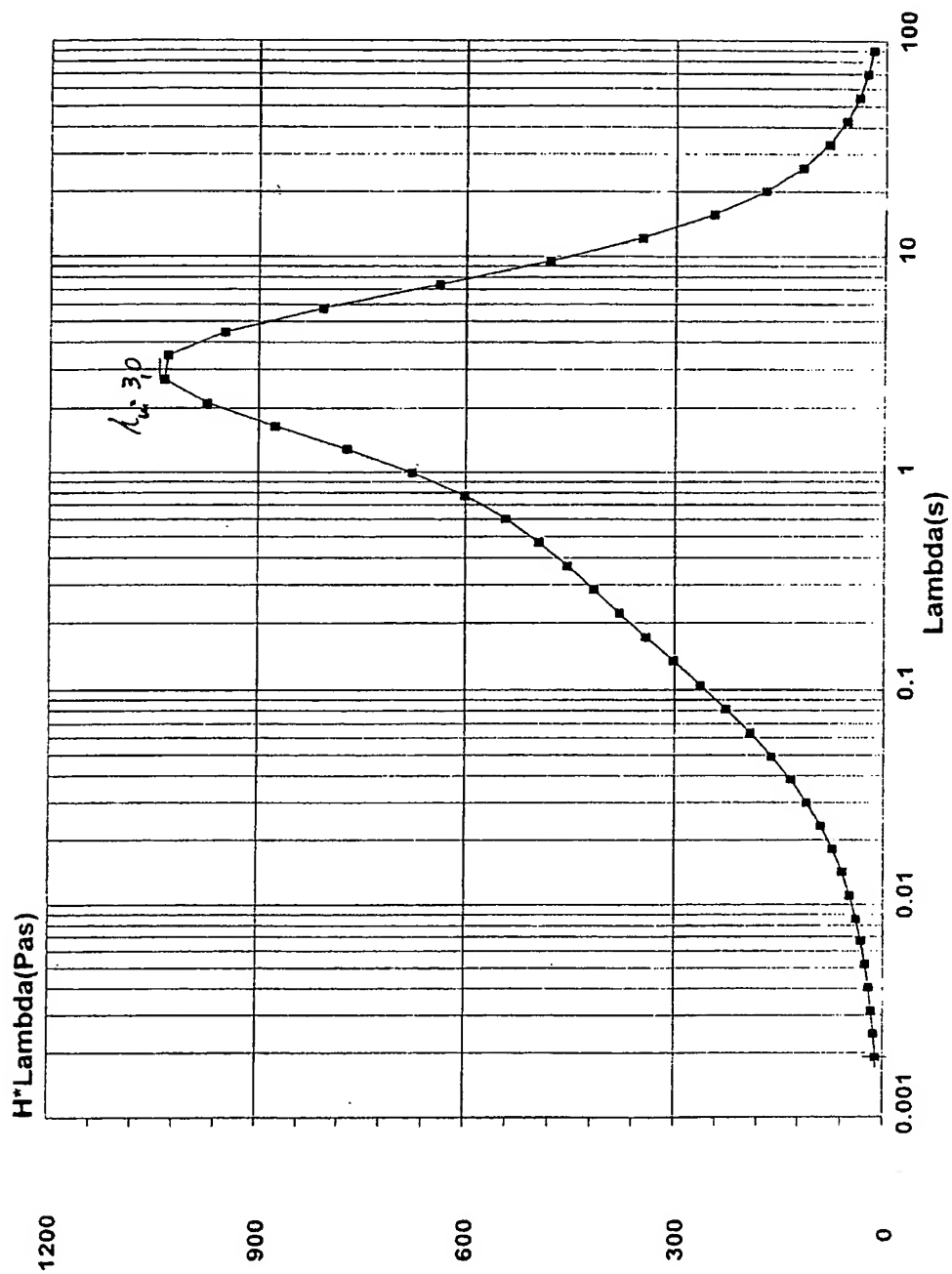
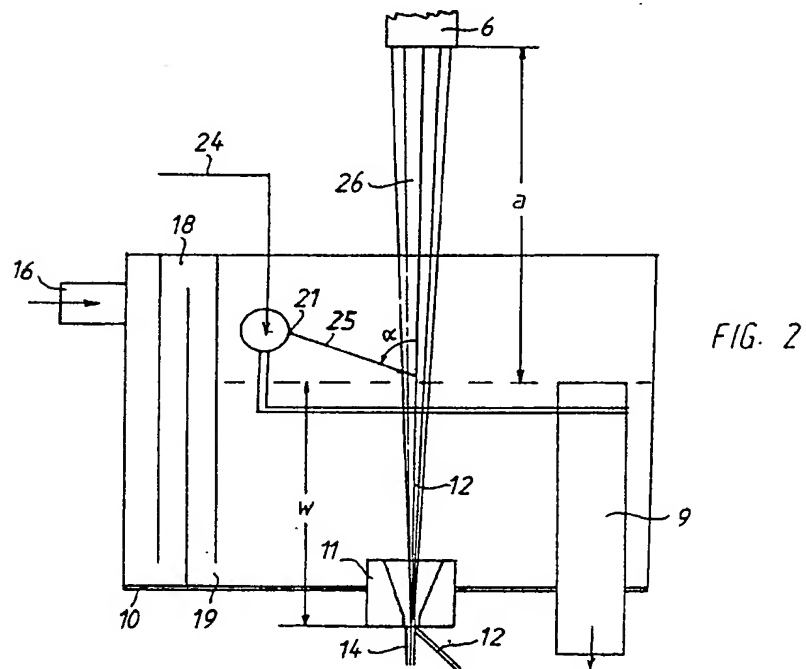
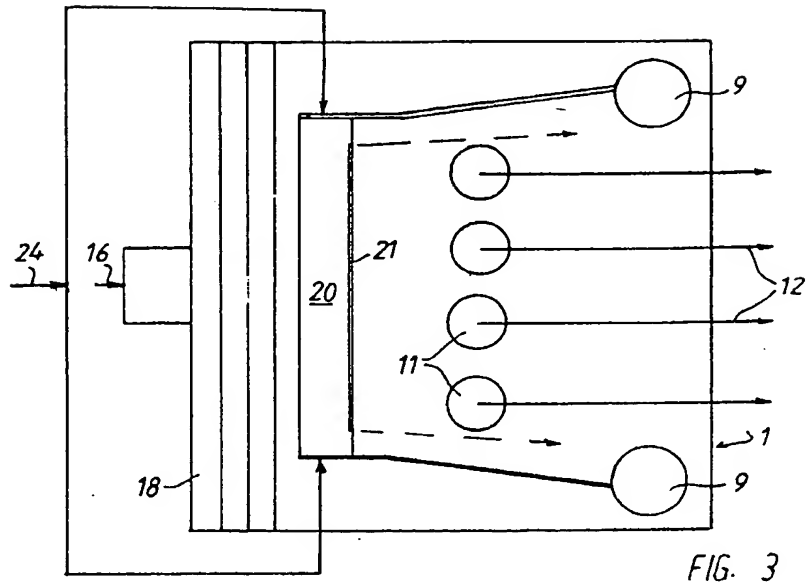


FIG. 1

2/2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No
PCT/DE 01/00901

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 D01F2/00 D01D5/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 D01F D01D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	DE 199 54 152 A (THUERINGISCHES INST TEXTIL) 20 July 2000 (2000-07-20) the whole document	1-8
A	US 5 984 655 A (ZIKELI STEFAN ET AL) 16 November 1999 (1999-11-16) the whole document	1-8
A	WO 96 21758 A (COURTAULDS FIBRES HOLDINGS LTD ; GRAVESON IAN (GB); HAYHURST MALCOL) 18 July 1996 (1996-07-18) the whole document	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *G* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 July 2001		Date of mailing of the international search report 06/08/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Tarrida Torrell, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internatic Application No
PCT/DE 01/00901

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19954152 A	20-07-2000	WO 0134885 A	17-05-2001
US 5984655 A	16-11-1999	AT 405301 B	26-07-1999
		AT 239194 A	15-02-1996
		AT 902195 A	15-06-2000
		WO 9620300 A	04-07-1996
		WO 9619598 A	27-06-1996
		AT 178665 T	15-04-1999
		AT 166677 T	15-06-1998
		AU 703733 B	01-04-1999
		AU 3863295 A	19-07-1996
		AU 695715 B	20-08-1998
		AU 4167596 A	10-07-1996
		BG 61849 B	31-07-1998
		BG 100793 A	30-09-1997
		BR 9506857 A	23-09-1997
		BR 9506858 A	23-09-1997
		CA 2183230 A	27-06-1996
		CN 1145100 A	12-03-1997
		CN 1146218 A	26-03-1997
		CZ 9602305 A	13-11-1996
		DE 19581437 D	21-08-1997
		DE 19581487 D	16-01-1997
		DE 59502340 D	02-07-1998
		DE 59505595 D	12-05-1999
		EP 0746642 A	11-12-1996
		EP 0746641 A	11-12-1996
		EP 0832995 A	01-04-1998
		EP 0887444 A	30-12-1998
		FI 963269 A	21-08-1996
		FI 963270 A	21-08-1996
		GB 2301060 A	27-11-1996
		GB 2301309 A	04-12-1996
		HK 1010401 A	20-04-2000
		HR 950610 A	30-06-1997
		HU 78008 A	28-05-1999
		IL 116292 A	14-07-1999
		JP 9509703 T	30-09-1997
		JP 9509704 T	30-09-1997
		NO 963480 A	21-10-1996
		NO 963481 A	22-10-1996
		NZ 295314 A	28-10-1998
		PL 315840 A	09-12-1996
		RO 114811 B	30-07-1999
		RU 2132418 C	27-06-1999
		SK 104496 A	08-01-1997
		TR 960618 A	21-07-1996
		ZA 9510655 A	09-07-1996
		AT 193595 A	15-11-1998
WO 9621758 A	18-07-1996	AU 4351496 A	31-07-1996
		BR 9606733 A	13-01-1998
		CN 1168159 A	17-12-1997
		CZ 9702066 A	14-01-1998
		EP 0802992 A	29-10-1997
		FI 972465 A	11-07-1997
		JP 10505886 T	09-06-1998
		SK 84197 A	04-03-1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internati. Application No

PCT/DE 01/00901

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9621758 A		TR 9700597 T	21-01-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/DE 01/00901

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 D01F2/00 D01D5/06		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 D01F D01D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, A	DE 199 54 152 A (THUERINGISCHES INST TEXTIL) 20. Juli 2000 (2000-07-20) das ganze Dokument	1-8
A	US 5 984 655 A (ZIKELI STEFAN ET AL) 16. November 1999 (1999-11-16) das ganze Dokument	1-8
A	WO 96 21758 A (COURTAULDS FIBRES HOLDINGS LTD ; GRAVESON IAN (GB); HAYHURST MALCOL) 18. Juli 1996 (1996-07-18) das ganze Dokument	1-8
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 26. Juli 2001		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 06/08/2001
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Tarrida Torrell, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internatio : Aktenzeichen
PCT/DE 01/00901

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19954152	A	20-07-2000	WO	0134885 A	17-05-2001
US 5984655	A	16-11-1999	AT	405301 B	26-07-1999
			AT	239194 A	15-02-1996
			AT	902195 A	15-06-2000
			WO	9620300 A	04-07-1996
			WO	9619598 A	27-06-1996
			AT	178665 T	15-04-1999
			AT	166677 T	15-06-1998
			AU	703733 B	01-04-1999
			AU	3863295 A	19-07-1996
			AU	695715 B	20-08-1998
			AU	4167596 A	10-07-1996
			BG	61849 B	31-07-1998
			BG	100793 A	30-09-1997
			BR	9506857 A	23-09-1997
			BR	9506858 A	23-09-1997
			CA	2183230 A	27-06-1996
			CN	1145100 A	12-03-1997
			CN	1146218 A	26-03-1997
			CZ	9602305 A	13-11-1996
			DE	19581437 D	21-08-1997
			DE	19581487 D	16-01-1997
			DE	59502340 D	02-07-1998
			DE	59505595 D	12-05-1999
			EP	0746642 A	11-12-1996
			EP	0746641 A	11-12-1996
			EP	0832995 A	01-04-1998
			EP	0887444 A	30-12-1998
			FI	963269 A	21-08-1996
			FI	963270 A	21-08-1996
			GB	2301060 A	27-11-1996
			GB	2301309 A	04-12-1996
			HK	1010401 A	20-04-2000
			HR	950610 A	30-06-1997
			HU	78008 A	28-05-1999
			IL	116292 A	14-07-1999
			JP	9509703 T	30-09-1997
			JP	9509704 T	30-09-1997
			NO	963480 A	21-10-1996
			NO	963481 A	22-10-1996
			NZ	295314 A	28-10-1998
			PL	315840 A	09-12-1996
			RO	114811 B	30-07-1999
			RU	2132418 C	27-06-1999
			SK	104496 A	08-01-1997
			TR	960618 A	21-07-1996
			ZA	9510655 A	09-07-1996
			AT	193595 A	15-11-1998
WO 9621758	A	18-07-1996	AU	4351496 A	31-07-1996
			BR	9606733 A	13-01-1998
			CN	1168159 A	17-12-1997
			CZ	9702066 A	14-01-1998
			EP	0802992 A	29-10-1997
			FI	972465 A	11-07-1997
			JP	10505886 T	09-06-1998
			SK	84197 A	04-03-1998

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/DE 01/00901

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)